

P - 10.703

-----  
Nr. A. 3352a.  
Kontaktschalt prinzip-  
Ausscheidung.

207514



207514

30 ENE. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

**P A T E N T E D E I N V E N C I O N**

en

**E S P A Ñ A**

por VEINTE años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, enti-  
dad alemana, establecida en Reuterweg 14, Francfort,  
Alemania, por;

"UNA INSTALACION PARA LA OBTENCION DE AZUFRE POR  
TRANSFORMACION CATALITICA DE HIDROGENO SULFURADO  
CON GASES QUE CONTIENEN OXIGENO O DIOXIDO DE AZUFRE"

- 0 -

Se conocen numerosos procedimientos catalí-  
ticos para la transformación de hidrógeno sulfurado y dió-  
xido de azufre con objeto de obtener azufre elemental, de



207514

los cuales citaremos aquí, a manera de ejemplo, el llamado proceso de Claus, en el cual se transforman el hidrógeno sulfurado y el dióxido de azufre, por ejemplo con masas de contacto que contienen  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$ . Para  
5    ello se trabaja ya a distintas temperaturas, y así se conocen por ejemplo procedimientos, en los cuales la transformación se realiza a temperaturas por encima del punto de rocío del azufre de las mezclas gaseosas. Existen también procedimientos que trabajan a temperaturas por debajo  
10   del punto de rocío e incluso por debajo del punto de fusión del azufre, de manera que el azufre es separado en parte sobre la masa de contacto bien en forma líquida, e incluso en forma sólida.

Este procedimiento ha ganado también importancia dentro del marco de la reducción del dióxido de azufre con materias reductoras sólidas, líquidas o gaseosas.  
15

En esta forma de trabajo se produce, a la vez que azufre elemental y a veces oxisulfuro de carbono y sulfuro de carbono, también hidrógeno sulfurado, que a  
20   continuación de la reducción debe ser aprovechado mediante transformación con más dióxido de azufre.

Los conocidos métodos de trabajo tienen, no obstante, el inconveniente, de que al trabajarse con masas de contacto que transforman a temperaturas más elevadas, únicamente es posible una transformación incompleta,  
25   mientras que las temperaturas más bajas, por debajo del punto de rocío del azufre, no permiten evitar que



207514

parte del azufre elemental se precipite sobre la masa de contacto, con lo cual la actividad de ésta disminuye progresivamente. Con objeto de orillar este inconveniente ha sido propuesto ya conectar una detrás de otra masas de contacto que trabajen a temperaturas más elevadas y más baja, y recuperar el azufre elemental que se precipite sobre la última, mediante calentamiento y haciendo pasar al mismo tiempo, si fuera necesario, un gas inerte. A tal objeto se ha hecho ya también pasar una corriente de gas parcial más caliente, procedente del propio procedimiento, a través de la masa de contacto situada al final del proceso, con objeto de extraer el azufre. Esta forma de trabajo posee, no obstante, el importante inconveniente de que durante el tiempo de la regeneración de la masa de contacto, la transformación del hidrógeno sulfurado queda bastante incompleta, puesto que la masa, debido al azufre sobre ella precipitado, es inactiva, y porque además hay que mantener temperaturas poco favorables para el equilibrio. La consecuencia es que el hidrógeno sulfurado contenido en el gas, pasa prácticamente por completo a través de la masa, abandonando el aparato con todo su contenido en él. Estos inconvenientes se evitan por medio del invento.

De acuerdo con el invento, al conectar una detrás de otra dos o más masas de contacto que trabajen a diferentes temperaturas, se toman las medidas pertinentes que garantizan en todo caso el paso de los gases a través



207514

de masas de contacto activas. Ello puede realizarse por ejemplo conmutando la corriente de gas en el momento antes de que la actividad de una masa de contacto, que trabaje a baja temperatura, haya disminuido en un grado indeseable, de manera que la masa de contacto, que hasta entonces trabajara más fría, trabaje a partir de este momento a temperatura más elevada, mientras que la masa de contacto que hasta entonces funcionara a más alta temperatura, trabaje a partir de este momento como masa de contacto conectada al final, a temperatura más baja. Para ello es preciso separar el azufre contenido en el gas, antes de penetrar éste en la masa de contacto más fría. Resulta así, de acuerdo con el invento, una conmutación recíproca periódica, con la cual se consigue que el gas atravesase siempre, en todo caso, una masa de contacto conectada detrás, que trabaja a una temperatura más baja, de manera que queda garantizado un óptimo de transformación y de rendimiento. Es conveniente, inmediatamente después de la conmutación, refrigerar la masa de contacto hasta entonces caliente y/respectivamente el gas que penetra en la masa de contacto, que desde este momento tiene que trabajar más fría. Esto puede realizarse por ejemplo mediante la introducción de agua, por ejemplo por inyección, o bien, dado el caso, añadiendo vapor de agua, lo cual tiene además la ventaja de que el oxisulfuro de carbono e el sulfuro de carbono contenidos simultáneamente en el gas, se disocian en hidrógeno sulfurado y dióxido de carbono.



Si tales materias, o una de ellas, existen dentro del gas a tratar, se efectuará por lo general una adición continua de agua, respectivamente de vapor de agua. En tal caso, y con objeto de conseguir la regulación de la temperatura más arriba citada, se modifica convenientemente la cantidad a añadir, es decir, se disminuye en la masa de contacto que trabaja a mayor temperatura, mientras que se eleva correspondientemente en la masa de contacto que trabaja más fría. Los aparatos en que se alojan las masas de contacto pueden realizarse convenientemente como calderas de emparrillado, conocidas en la producción del ácido sulfúrico, teniendo que preverse los puntos para la entrada, respectivamente para la salida del gas, de acuerdo con las condiciones reinantes, y disponerse de forma que puedan conmutarse, con objeto de poder extraer el azufre rápidamente y por completo de cualquier capa, y de acuerdo con las circunstancias. Son catalizadores apropiados para la transformación a las temperaturas citadas por ejemplo, la bauxita activa, una mezcla de  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$  que contenga agua de hidratación, la arcilla activa, y como cuerpos soportes, por ejemplo el cemento aluminoso, el sulfato de cal, la kieserita o similares.

La conmutación que se realiza de acuerdo con el invento es también ventajosa, puesto que un posible contenido de óxido de hierro en los catalizadores, no se transforma en el sulfuro de hierro de acción catalítica hasta llegarse a temperaturas más elevadas.



30 EA

207514

Los campos de aplicación para el procedimiento de acuerdo con el invento y con respecto a los orígenes del gas, son numerosos. Así por ejemplo sirve para la transformación del hidrógeno sulfurado bien con gases oxigenados, por ejemplo aire o dióxido de azufre, o bien además, dentro del marco de la obtención del azufre, mediante reducción de  $SO_2$  valiéndose de medios reductores sólidos, líquidos o gaseosos, y finalmente para aquellos gases, que se producen al tostar, soplar o fundir una mezcla de minerales sulfurosos con combustibles sólidos, es decir, para hablar en general, en gases que contengan hidrógeno sulfurado, que son tratados para obtener azufre elemental. El polvo que pudieran contener los gases, debe ser convenientemente separado antes de entrar los gases en las masas de contacto. Esto es de especial importancia, cuando se tratan gases, que contengan dióxido de azufre, con medios reductores sólidos.

Para mejor comprensión del invento servirá el dibujo, en el cual se ha representado esquemáticamente y a manera de ejemplo una forma de realización, empleando el procedimiento para la reducción de un gas que contenga dióxido de azufre, con coque. El gas que contiene  $SO_2$ , que llega a la tubería 1, es introducido en parte por la tubería 2, después de mezclarse con aire, si fuera preciso, a través de la tubería 3, desde abajo en el generador 6 cargado de coque, y en parte, a través de la tubería 4, por encima del lecho de coque en el generador. El dióxido de



207514

azufre se transforma con el coque en una mezcla gaseosa, que aparte del vapor de azufre puede contener los compuestos sulfurados  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . El hidrógeno sulfurado se produce principalmente por la humedad de los gases y del coque. La cantidad de  $\text{SO}_2$  introducida por la tubería 4 se regula mediante un órgano regulador 5 de tal manera, que a la salida 7 del generador reine la proporción mol de  $\text{SO}_2$  por mol de  $(\text{CO} + \text{COS} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + 1/2\text{CS}_2) = 1 : 2$ .

Una vez separado el polvo en el separador de polvo 8, pasa el gas a través de la tubería 9 a la masa de contacto 10, en la cual se realiza la transformación del  $\text{SO}_2$  con las materias citadas, a las temperaturas de unos  $500 - 700^\circ\text{C}$ . A la salida del horno de contacto 10, el gas contiene además de vapor de azufre y posibles cantidades pequeñas de  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CS}_2$ , sobre todo todavía  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , siendo conducido a través de la tubería 11 al permutador de calor 12.

En el permutador de calor 12 se enfría el gas a unos  $400-500^\circ\text{C}$ , por ejemplo mediante aire, siendo conducido a través de la tubería 13 al electro-filtro 14, siendo purificado aquí del polvo restante. A través del órgano de conmutación 15 es conducida la mezcla de gas, libre de polvo, por la tubería 16 al horno de contacto 18, el cual trabaja a una temperatura por encima del punto de congelación del azufre, por ejemplo a unos  $350-450^\circ\text{C}$ . A través de la tubería 17 se introduce  $\text{H}_2\text{O}$  para regular la temperatura del gas y para transformar el  $\text{COS}$  o  $\text{CS}_2$ , posiblemente exis-

30 E



207514

tente, en  $H_2S$  y  $CO_2$ . A través de la tubería 19 y por el órgano de conmutación 20 pasa entonces el gas a través de la tubería de gas 21 al permutador de calor 22, y a continuación, a través de la tubería de gas 23, al condensador 25. En 25 se enfría la mezcla de gas hasta unos 115-140°C, con objeto de condensar el vapor de azufre, pasando a continuación por la tubería de gas 26 al precalentador de alimentación 27. Después de ésto se le introduce en el electro-filtro 29 a través de la tubería 28, con objeto de separar por completo las gotitas de azufre, a continuación de lo cual se hace pasar el gas a través de la tubería 30 al permutador de calor 22, pasando inmediatamente a través de la tubería 32, el órgano de conmutación 15 y la tubería 33, a la segunda masa de contacto 35, que trabaja a unos 80 - 250°C, y en la que a través de la tubería 34 puede hacerse entrar agua, con objeto de regular la temperatura. A través de las tuberías de desviación 24, respectivamente 31, puede hacerse pasar parte o toda la mezcla de gas que proviene de 18, respectivamente de 29, alrededor del permutador de calor 22, a efectos de regulación de la temperatura.

Del horno de contacto 35 pasa el gas a través de la tubería 36, por el órgano de conmutación 37 y a través de la tubería 38, hasta llegar a una torre 39 de lavado o de condensación regada con azufre líquido. La temperatura del azufre movido mediante la bomba 43 a través de la tubería 46 a la torre 39, es mantenida por



30 EN

207514

medio del refrigerador 44 entre unos 115 - 140°C. A través de la tubería de gas 40 se conduce finalmente el gas a un electro-filtro 41, en donde se precipitan las últimas gotitas de azufre. El gas de salida, prácticamente libre de H<sub>2</sub>S, es evacuado de la instalación a través de la tubería 42. Mediante un dispositivo automático de control 45, que puede estar conectado por ejemplo a la tubería de gas 30, se ajusta por medio de un impulso eléctrico la válvula reguladora 5 de tal modo, que se mantiene constante la relación mol SO<sub>2</sub> y mol H<sub>2</sub>S - 1 : 2 en el gas, a la salida del electro-filtro 29. En algunas ocasiones pudiera ser conveniente, mantener un pequeño sobrante de SO<sub>2</sub>, de manera que el gas de salida contenga por ejemplo todavía 0,1 vol. por ciento de SO<sub>2</sub>. Si fuera preciso se podría también introducir en algún punto apropiado detrás del horno de contacto 10, por ejemplo a través de la tubería 47 en la tubería 13 delante del electro-filtro 14, gas que contenga todavía SO<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>.

Antes de que el horno de contacto 35, debido al azufre depositado sobre el catalizador, deje de transformar en el grado deseado, se efectúa, de acuerdo con el invento y por medio de los órganos conmutadores 15, 20 y 37, una conmutación alternativa periódicamente del camino del gas, de forma que éste ahora, a partir del electro-filtro 14, toma el camino señalado esencialmente por las cifras 15, 33, 35, 37, 46, 20, 22, 25, 27, 29, 22, 15, 18, 20, 47, 37, 39, 41 y 42.

Debido a esta conmutación se consigue que el

30 ENE.



207514

azufre precipitado en el horno de contacto, que trabaje a temperatura más baja en cada caso (en la descripción últimamente, en el horno 35) sea arrastrado por el gas caliente que proviene del electro-filtro 14, depositándose en los aparatos 25, 27, 29, antes de que el gas penetre para la transformación final del  $H_2S$  en el horno de contacto, que trabaje a temperatura más baja, el 18 en el último caso.

El procedimiento de acuerdo con el invento permite además de ésta otras muchas variaciones. Así, por ejemplo, puede intercalarse entre el separador de polvo 14 y el órgano conmutador 15 otra masa de contacto más, que trabaje a temperaturas por encima del punto de rocío del azufre, con lo cual se consigue, que el gas pase en todo caso a través de un catalizador, que transforme a una temperatura más elevada.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 21 de Noviembre de 1951, bajo el número 11810 IVb/12 I, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



30 ENE. 1935

207514

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1ª. - Una instalación para la realización del procedimiento descrito, consistente en, por lo menos, dos aparatos que contienen las masas de contacto, preferentemente en forma de calderas de emparrillado, de los cuales uno, por lo menos, (18), es accionado a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre, y por lo menos otro  
10 (35), a una temperatura por debajo de dicho punto, además de en tuberías para la conducción de los gases, dispositivos para la purificación de los gases y la separación del azufre de ellos, caracterizado por órganos de conmutación  
15 (15), 20, 37), que pueden ser conectados de tal manera, que sea posible una conmutación alterna periódica de los aparatos de las masas de contacto.

20 2ª. - Una instalación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por una válvula de regulación (5) o similar, mediante la cual se ajustan automáticamente las proporciones molares deseadas.

25 3ª. - Una instalación de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 2, caracterizada por una masa de contacto adicional, que trabaja a temperaturas por encima del punto de rocío del azufre, intercalada entre la expansión (14) y

30 ENE



207514

el órgano de conmutación (15).

4º. - Una instalación para la obtención de azufre por transformación catalítica de hidrógeno sulfurado con gases que contienen oxígeno o dióxido de azufre.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

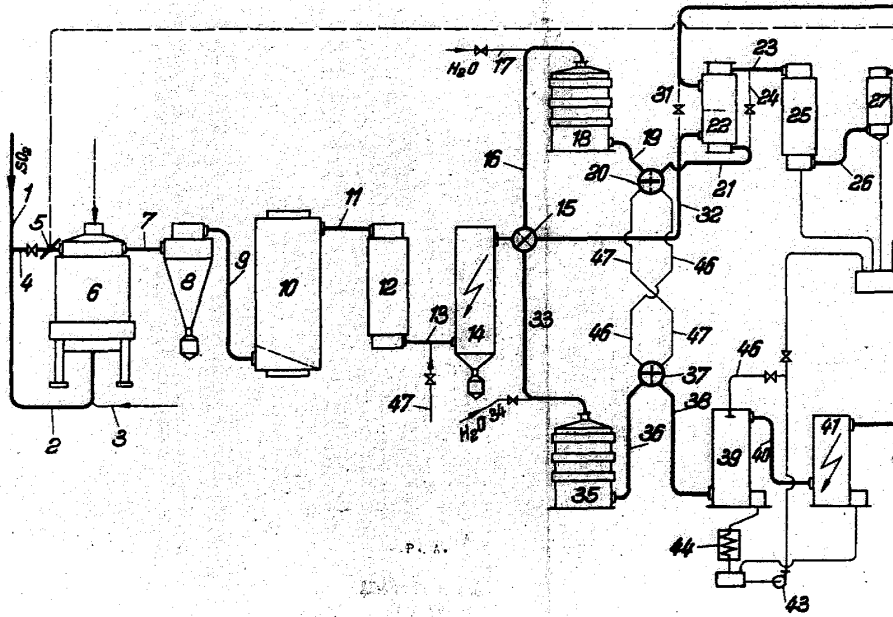
30 ENE. 1953

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzabura  
Por Poder,

DG/.

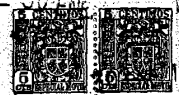


212

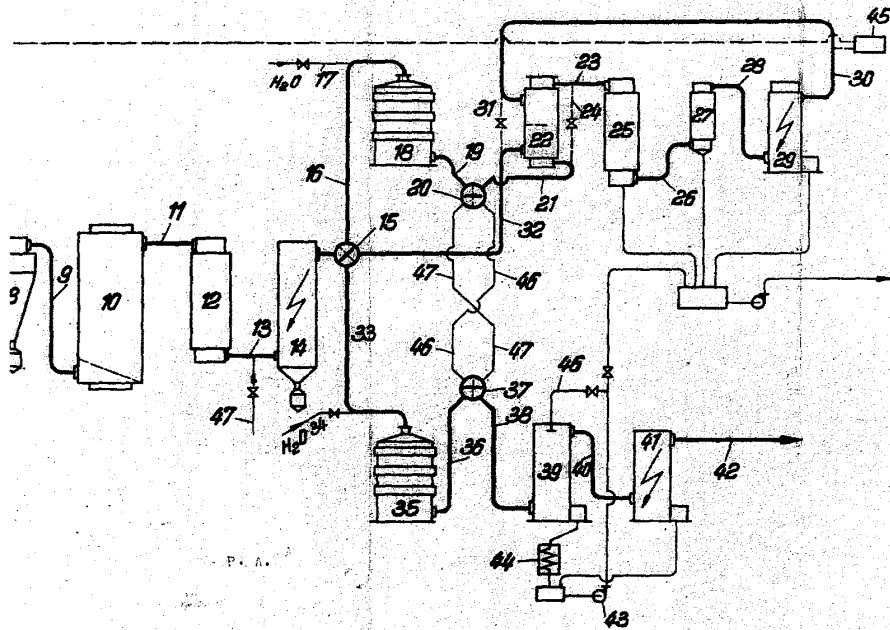
3381130Pa BT

1/1

30 LAME



207514



Alberto de El...  
*Alberto de El...*